

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C08F 110/10, 2/00, 4/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/40808 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. December 1996 (19.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02414 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1996 (04.06.96) (30) Prioritätsdaten: 195 20 078.0 7. Juni 1995 (07.06.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, D-67269 Grünstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING LOW MOLECULAR, HIGHLY REACTIVE POLYISOBUTYLENE**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NIEDERMOLEKULAREM, HOCHREAKTIVEM POLYISOBUTEN**(57) Abstract**

A process is disclosed for producing a low molecular, highly reactive polyisobutylene having a mean molecular weight M_n from 500 to 20,000 daltons and containing more than 80 mol.% terminal double bonds. For that purpose, isobutylene or isobutylene-containing hydrocarbon streams are polymerised in the liquid phase with a boron trifluoride complex catalyst at temperatures from -40°C to 0°C and pressures from 1 to 20 bars. The polymerisation reaction is carried out in at least two polymerisation steps. During the first polymerisation step, up to 95 % of the supplied isobutylene is polymerised. The thus obtained polyisobutylene is then separated or not and the remaining isobutylene is polymerised in one or several subsequent polymerisation steps.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von niedermolekularem, hochreaktivem Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 500 bis 20000 Dalton, einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von über 80 mol.-% durch die Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase und mit Hilfe eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators bei Temperaturen von -40 bis 0°C und bei einem Druck von 1 bis 20 bar, indem man die Polymerisationsreaktion in mindestens zwei Polymerisationsstufen durchführt, wobei in der ersten Polymerisationsstufe das zugeführte Isobuten bis zu einem Teilumsatz von bis zu 95 % polymerisiert und die Polymerisation des restlichen Isobutens ohne oder nach vorheriger Abtrennung des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten Polyisobutens in einer oder mehreren nachfolgenden Polymerisationsstufen weiterführt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von niedermolekularem, hochreaktivem Polyisobuten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularem, hochreaktivem Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 500 bis 20000 Dalton und einem Gehalt an
10 endständigen Doppelbindungen von über 80 mol-% durch die Polymerisation von Isobuten oder Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase und mit Hilfe eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators bei Temperaturen von 0 bis -40°C und bei einem Druck von 1 bis 20 bar.

15

Niedermolekulare und hochmolekulare Polyisobutene mit Molekulargewichten bis zu mehreren 100000 Dalton sind seit langem bekannt und ihre Herstellung wird beispielsweise in H. Güterbock: Polyisobutylen und Mischpolymerisate, S. 77 bis 104, Springer, Berlin
20 1959, beschrieben. Die zur Zeit erhältlichen Polyisobutene dieses Molekulargewichtsbereiches werden meist mit Hilfe von Lewis-Säure-Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid, Aluminiumalkylchloriden oder Bortrifluorid, hergestellt und haben meist weniger als 10 Mol-% endständige Doppelbindungen (Vinylidengruppierungen)
25 und eine Molekulargewichtsverteilung (Dispersizität) zwischen 2 und 7.

Von diesen herkömmlichen Polyisobutenen sind die sogenannten hochreaktiven Polyisobutene zu unterscheiden, welche in der Regel
30 mittlere Molmassen von 500 bis 5000 Dalton und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppierungen von vorzugsweise deutlich über 60 Mol-% haben. Solche hochreaktiven Polyisobutene werden als Zwischenprodukt zur Herstellung von Additiven für Schmier- und Kraftstoffe verwendet, wie sie beispielsweise in DE-A 27 02 604 be-
35 schrieben sind. Zur Herstellung dieser Additive werden zunächst durch Reaktion der endständigen Doppelbindungen des Polyisobutens mit Maleinsäureanhydrid, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Addukte, insbesondere Polyisobutenylbernsteinsäureanhydride, erzeugt, welche anschließend mit bestimmten Aminen zum fertigen
40 Additiv umgesetzt werden. Da bei der Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid hauptsächlich die Vinylidendoppelbindungen reagieren, wohingegen die weiter im Innern der Makromoleküle liegenden Doppelbindungen je nach ihrer Lage im Makromolekül ohne die Zugabe von Halogenen zu keinem oder zu einem deutlich geringeren
45 Umsatz führen, ist der Anteil an endständigen Doppelbindungen im Molekül das wichtigste Qualitätskriterium für diesen Polyisobutentypus.

Über das Zustandekommen der Vinylidendoppelbindungen und die Isomerisierung der endständigen Doppelbindungen in den Isobutenmakromolekülen zu internen Doppelbindungen bestehen nach Puskas et al., J. Polymer Sci.: Symposium No. 56, 191 (1976) die im 5 folgenden Formelschema wiedergegebenen Vorstellungen:

10

15

20

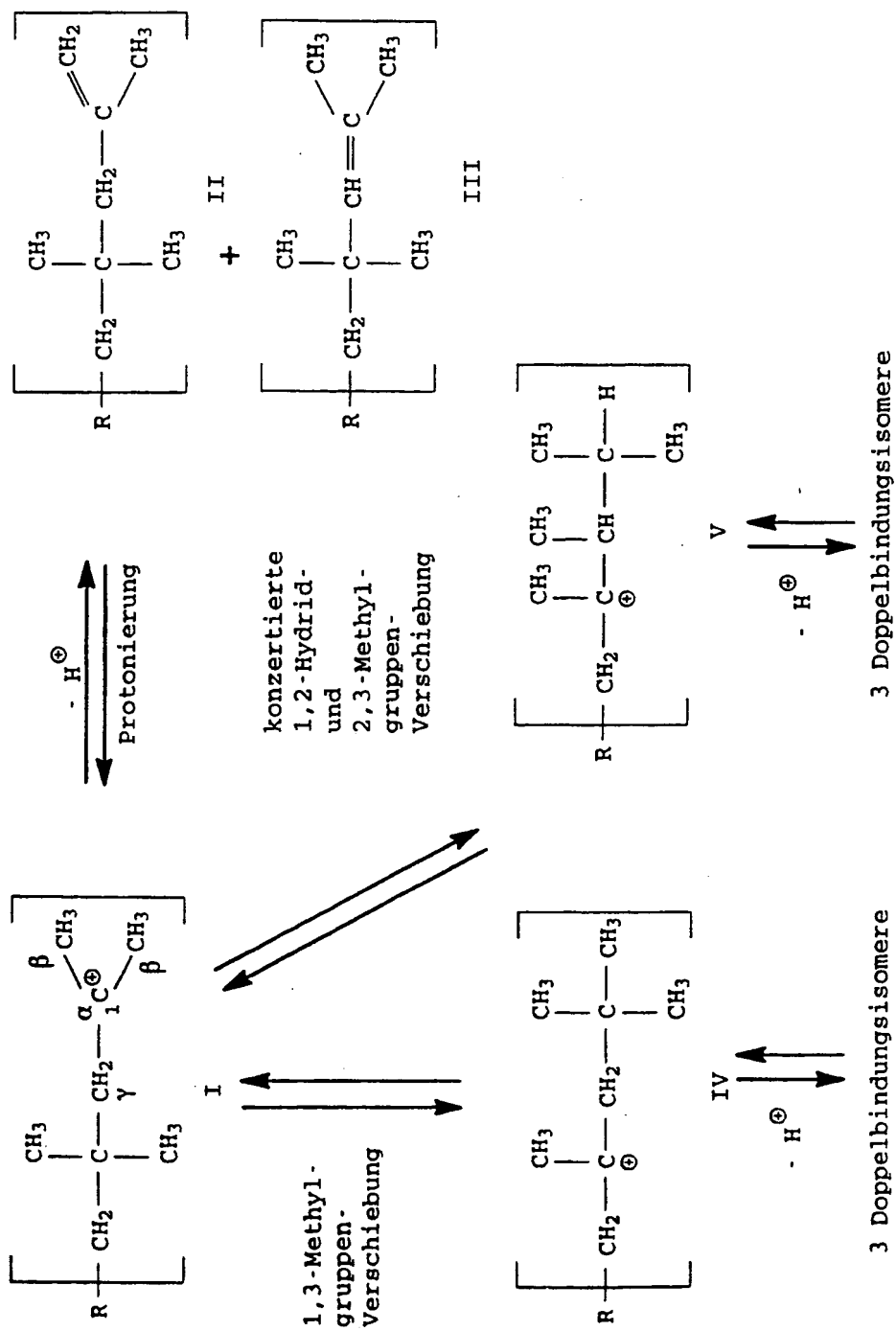
25

30

35

40

45



R: Polyisobutylene

Das im Laufe der Polymerisationsreaktion entstehende Polyisobutenkation I kann durch die Abspaltung eines Protons in das betreffende Polyisobuten übergehen. Dabei kann das Proton sowohl
5 aus einer der β -Methylgruppen oder aus der internen γ -Methylen-
gruppe abgespalten werden. Je nachdem aus welcher dieser beiden
Positionen das Proton abgespalten wird, entsteht dabei ein
Polyisobuten mit einer Vinylidendoppelbindung II oder mit einer
trisubstituierten, nahe dem Ende des Moleküls befindlichen
10 Doppelbindung III.

Das Polyisobutenkation I ist relativ instabil und versucht sich
durch Umlagerung in höhersubstituierte Kationen zu stabilisieren.
Dabei können sowohl 1,3-Methylgruppenverschiebungen zum Polyiso-
15 butenkation IV als auch sukzessive oder konzertierte 1,2-Hydrid-
und 2,3-Methylgruppenverschiebungen zum Polyisobutenkation V
stattfinden. Aus den Kationen IV und V können sich, je nachdem
aus welcher Position das Proton abgespalten wird, jeweils drei
verschiedene doppelbindungsisomere Polyisobutene bilden. Es
20 besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich die Kationen IV und V
weiter umlagern, mit der Wirkung, daß die Doppelbindung noch
weiter ins Innere des Polyisobutenmakromoleküls wandert.

Alle diese Deprotonierungen und Umlagerungen sind Gleichgewichts-
25 reaktionen und somit reversibel, wobei allerdings, letztendlich
die Bildung stabilerer, höhersubstituierter Kationen und somit
die Bildung von Polyisobutenen mit innenständiger Doppelbindung
unter Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes bevorzugt
ist. Diese Deprotonierungen, Protonierungen und Umlagerungen wer-
30 den durch gegebenenfalls im Reaktionsgemisch enthaltende Säure-
spuren, insbesondere jedoch vom zur Katalyse der Polymerisation
benötigten Lewis-Säure-Katalysator selbst katalysiert. Aufgrund
dieser Sachlage und da lediglich Polyisobutene mit Vinyliden-
doppelbindungen gemäß Formel II sehr gut unter Adduktbildung mit
35 Maleinsäureanhydrid reagieren, Polyisobutene der Formel III im
Vergleich dazu bereits eine deutlich verminderte Reaktivität
haben und andere Polyisobutene mit höhersubstituierten Doppel-
bindungen gegenüber Maleinsäureanhydrid praktisch unreaktiv sind,
wird das fortwährende Bemühen vieler Forschungsgruppen, ver-
40 besserte Verfahren zur Herstellung hochreaktiver Polyisobutene
mit immer höheren Gehalten an endständigen Doppelbindungen zu
finden, verständlich.

Die Herstellung von niedermolekularem, hochreaktivem Polyisobuten
45 aus Isobuten oder Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffströmen,
insbesondere aus von darin ursprünglich enthaltenem 1,3-Butadien
weitgehend befreiten C_4 -Schnitten aus Steamcrackern, FCC-Crackern

(FCC: Fluid Catalyzed Cracking), sogenannten C₄-Raffinaten, ist aus einer Reihe von Schutzrechten bekannt, beispielsweise aus EP-A 145 235, EP-A 481 297, DE-A 27 02 604, EP-A 628 575, EP-A 322 241 und WO 93/10063. Alle diese Verfahren betreffen die Polymerisation von Isobuten in einer einzigen Polymerisationsstufe.

Ein Nachteil dieser Verfahren ist, daß infolge der Verwendung eines BF₃-Komplex-Katalysators Fluor-haltige Nebenprodukte gebildet werden. Die Fluorgehalte der nach diesen Verfahren hergestellten Polyisobutene können bis zu 200 ppm betragen. Bei der thermischen Belastung dieser Fluor-haltigen Polyisobutene kommt es zur Abspaltung von Fluorwasserstoff, der stark korrosiv ist. Besonders gravierend ist dieses Problem bei der Verwendung von Isobuten-haltigen C₄-Schnitten als Ausgangsmaterial, da sich hierbei - aufgrund des Gehaltes an n-Butenen - relativ stabile sekundäre Fluoride des Polyisobutens bilden, welche dann bei der weiteren Derivatisierung des Polyisobutens zu Kraftstoff- und Schmieröladditiven oder bei der späteren Verwendung dieser Kraftstoffadditive im Motor unter Fluorwasserstoffbildung abgespalten werden können und dabei Korrosionsschäden verursachen.

Ein weiterer Nachteil der einstufigen Polymerisationsführung beim Einsatz von C₄-Schnitten ist auf die in diesen Kohlenwasserstoffströmen enthaltenen n-Butene zurückzuführen. Durch deren Einbau in die wachsende Polymerkette kann es zum Abbruch der Polymerisation kommen und die Selektivität für die Bildung hochreaktiven Polyisobutens, d.h. Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an Vinylidendoppelbindungen nimmt ab.

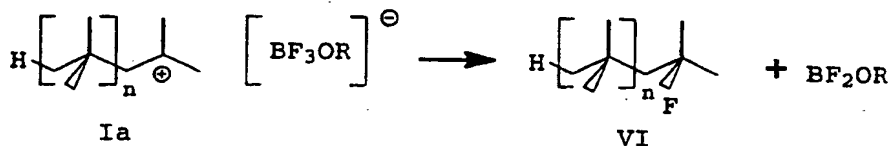
Zur Vermeidung dieses Nachteils muß nach den bislang bekannten Verfahren die Polymerisation bei einem noch relativ hohen Restisobutengehalt des in die Polymerisation eingesetzten C₄-Schnitts abgebrochen werden. Dies führt aber zu einem hohen Verlust an Einsatzstoff, weshalb die Herstellung von PIB aus C₄-Schnitten nach diesen herkömmlichen Verfahren unwirtschaftlich ist.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularen, hochreaktiven Polyisobutens (PIB) zu finden, dessen Fluorgehalt deutlich unter dem Fluorgehalt des nach den bekannten Verfahren hergestellten Polyisobutens liegt. Das Verfahren sollte insbesondere auch die Herstellung von PIB niederen Fluorgehalts und hoher Endständigkeit der Doppelbindungen aus C₄-Kohlenwasserstoffströmen ermöglichen und wirtschaftlich sein. Des weiteren sollte das so hergestellte PIB eine enge Molekulargewichtsverteilung D haben.

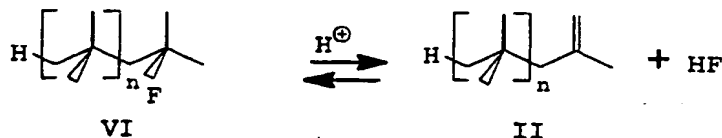
Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von niedermolekularem, hochreaktivem Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 500 bis 20000 Dalton, einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von über 80 Mol-% durch die Polymerisation von Isobuten oder Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssigen Phase und mit Hilfe eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators bei Temperaturen von -40 bis 0°C und bei einem Druck von 1 bis 20 bar gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisationsreaktion in mindestens zwei Polymerisationsstufen durchführt, wobei in der ersten Polymerisationsstufe das zugeführte Isobuten bis zu einem Teilumsatz von bis zu 95 % polymerisiert und die Polymerisation des restlichen Isobutens ohne oder nach vorheriger Abtrennung des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten Polyisobutens in einer oder mehreren nachfolgenden Polymerisationsstufen weiterführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf Erkenntnissen, welche von den Erfindern im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Bildung Fluor-haltiger organischer Nebenprodukte bei der PIB-Herstellung mittels BF_3 -Komplex-Katalysatoren gewonnen wurden und die gemäß dem folgenden Formelschema interpretiert und als Arbeitshypothese für die vorliegende Erfindung benutzt wurden. In diesem Formelschema wird stellvertretend für andere BF_3 -Komplex-Katalysatoren ein BF_3 -Alkohol-Komplex verwendet.

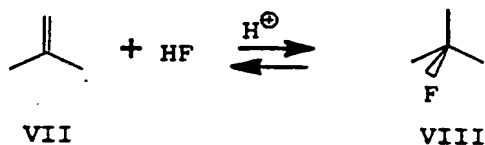
25



30



35



40

R: organischer Rest

Ausgangspunkt in diesem Formelschema ist das im Zuge der Isobuten-Polymerisation entstehende Polyisobutyl-Kation Ia, dessen Gegenion das $[\text{BF}_3\text{OR}]^-$ -Anion ist. Aus diesem Anion kann ein Fluoridanion auf das Polyisobutylkation Ia unter Bildung des

45

Polyisobutylfluorids VI und BF_2OR übertragen werden. Dieses steht in Gegenwart von in der Polymerisationsmischung vorhandenen Protonen im Gleichgewicht mit dem Polyisobuten II und Fluorwasserstoff. Der gebildete Fluorwasserstoff kann sich an das
5 ebenfalls in der Polymerisationsmischung enthaltene Monomer Isobuten VII addieren, das in Gegenwart von Protonen mit dem hierbei gebildeten tert.-Butylfluorid VIII im Gleichgewicht steht. Durch Extraktion oder Neutralisation des BF_3 -Komplex-Katalysators bzw. der Polymerisationsmischung wird die Einstellung dieser Gleich-
10 gewichte unterbunden.

Bei Verwendung von Isobuten-haltigen C_4 -Schnitten, die außerdem noch lineare Butene enthalten, wird die im Formelschema dargestellte Reaktionsfolge noch weiter dadurch kompliziert, daß durch
15 den Einbau von 1-Buten in die wachsende Polyisobutenkette sekundäre Carbeniumionen im Polymer gebildet werden, die im Falle einer Fluorid-Übertragung aus dem Anion, zu sekundären Polyisobutylfluoriden reagieren können, aus denen das Fluor unter den Polymerisationsbedingungen nur noch schwierig abzuspalten ist.

20 Die Einstellung der im Formelschema dargestellten Gleichgewichte als auch deren Verschiebung ist von den angewandten Reaktionsbedingungen, insbesondere der im Polymerisationsgemisch vorliegenden Mengenverhältnisse von Polymer und Monomeren, der Art
25 des BF_3 -Komplex-Katalysators und dem Mengenverhältnis BF_3 -Komplexbildner abhängig, weiterhin auch von der eingestellten Polymerisationstemperatur.

In Anbetracht dieser Ergebnisse war es das Ziel der vorliegenden
30 Erfindung, die Reaktionsführung der Isobuten-Polymerisation so zu gestalten, daß die Bildung Fluor-haltiger organischer Nebenprodukte, insbesondere von Polyisobutylfluoriden, auf ein Minimum unterdrückt wird, ohne daß dabei die Bildung von niedermolekularem Polyisobuten mit einem hohen Gehalt an Vinylidendoppel-
35 bindungen beeinträchtigt wird.

Dieses Ziel wurde durch die Maßnahme der Durchführung der Isobuten-Polymerisation in mindestens zwei Polymerisationsstufen erreicht, wobei die zweite Polymerisationsstufe oder weitere
40 nachfolgende Polymerisationsstufen bei einer in der Regel tieferen Temperatur betrieben werden als die erste Polymerisationsstufe.

Das erfindungsgemäße Verfahren und einige vorteilhafte Aus-
45 gestaltungen dieses Verfahrens werden im folgenden erläutert.

In seiner einfachsten Ausgestaltung wird das erfindungsgemäße Verfahren mit zwei Polymerisationsstufen betrieben. Zur Erzielung hoher Gehalte an endständigen Doppelbindungen und eines niedrigen Fluorgehalts des Polyisobutens kann dabei auf verschiedenerelei
5 Weise vorgegangen werden.

Beispielsweise ist es möglich, in der ersten Polymerisationsstufe einen Isobutenumsatz von 5 bis 98 %, vorzugsweise von 50 bis 95 %, insbesondere von 50 bis 90 %, einzustellen und in der
10 zweiten Stufe die Polymerisation dann zu Ende zu führen.

Die zweite Polymerisationsstufe wird dabei vorteilhaft bei einer niedrigeren Polymerisationstemperatur betrieben als die erste Polymerisationsstufe, in der Regel beträgt die Temperatur-
15 differenz dabei 1 bis 20°C, vorzugsweise 2 bis 10°C.

Da die Polymerisation des Isobutens exotherm verläuft, wird die Polymerisationstemperatur in der ersten Polymerisationsstufe bei vorgegebener Kühlmitteltemperatur und in Abhängigkeit von der
20 Reaktivität des eingesetzten Katalysators durch die Zufuhr frischen Isobutens so gesteuert, daß sie, von technisch unvermeidbaren Schwankungen abgesehen, im wesentlichen konstant bleibt. Der Isobutenumsatz in der ersten Polymerisationsstufe wird dabei unter Berücksichtigung obengenannter Parameter, nämlich Kühlmitteltemperatur, Polymerisationstemperatur und einer mittleren Ver-
25 weilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor, durch die Einstellung der Reaktivität des Katalysatorkomplexes über die Dosierung des Komplexbildners gesteuert.

Der Austrag aus der ersten Polymerisationsstufe wird vorzugsweise ohne weitere Aufarbeitung in die zweite Polymerisationsstufe geleitet. Hier wird die Polymerisation ohne Zusatz frischen Isobutens bei einer tieferen Polymerisationstemperatur als in der ersten Polymerisationsstufe vorgenommen. Dies kann durch eine
30 tiefere Temperatur des Kühlmittels bewirkt werden, oder bei Verwendung eines Kühlmittels gleicher Temperatur wie in der ersten Polymerisationsstufe, beispielsweise bei Mitbenutzung der dort verwendeten Kühlvorrichtung, indem man die Kühlung so steuert, daß mehr Wärme aus dem Polymerisationsgemisch abgeführt wird als
35 dort bei der Polymerisation des restlichen Isobutens freigesetzt wird. Unter Umständen kann es erforderlich oder zweckmäßig sein, im Zuge der Polymerisationsreaktion inaktivierten Katalysator durch Zufuhr von Bortrifluorid zu ergänzen oder die katalytische Aktivität des BF_3 -Komplekkatalysators durch Zufuhr von Bortri-
40 fluorid zu erhöhen, damit die Polymerisation nicht vorzeitig zum Stillstand kommt. Dieser Zusatz von Bortrifluorid kann vor oder

nach der Einleitung des Polymerisationsgemisches in die zweite Polymerisationsstufe erfolgen.

Die Verweilzeit des Polymerisationsgemisches in der ersten Polymerisationsstufe beträgt bei der Einstellung eines Isobutenumsatzes von 50 bis 90 % üblicherweise 5 bis 60 Minuten, kann aber auch kürzer oder länger sein, je nachdem, ob ein sehr aktiver oder weniger aktiver Katalysator verwendet wird. In der zweiten Polymerisationsstufe wird im allgemeinen eine Verweilzeit von 1 bis 180, vorzugsweise von 5 bis 120 Minuten eingestellt. Im allgemeinen wird in der zweiten Polymerisationsstufe der Isobutenumsatz so eingestellt, daß der Gesamtumsatz des Isobutens in der ersten und zweiten Polymerisationsstufe im allgemeinen bei 80 bis 100 %, vorzugsweise bei 90 bis 100 %, insbesondere bei 95 bis 100 %, liegt. Der Austrag aus der zweiten Polymerisationsstufe kann auf an sich herkömmliche Weise aufgearbeitet werden, beispielsweise indem man den Katalysator durch Zusatz von weiteren Komplexbildnern, beispielsweise Wasser, Alkoholen, Aminen oder Nitrilen, inaktiviert, den inaktivierten Katalysator aus dem Polyisobuten extrahiert und das PIB aus der PIB-haltigen Phase durch die destillative Abtrennung flüchtiger Bestandteile, wie Lösungsmittel, flüchtige Isobutenoligomere und niedermolekulare, flüchtige Nebenprodukte, isoliert. Das nach dieser Verfahrensweise erhaltene PIB enthält einen sehr hohen Anteil an endständigen Doppelbindungen und hat sehr geringe Fluorgehalte.

Enthält der Austrag aus der zweiten Polymerisationsstufe noch größere Mengen an nichtumgesetztem Isobuten, kann dieses Isobuten, falls in die Polymerisation Reinisobuten als Ausgangsstoff eingesetzt wurde, nach destillativer Abtrennung vom Polymerisationsaustrag, wieder vorteilhaft in die erste Polymerisationsstufe zurückgeführt werden.

Alternativ kann das nicht umgesetzte Isobuten gemeinsam mit dem Polymerisationsaustrag aus der zweiten Polymerisationsstufe ohne weitere Aufarbeitung einer dritten Polymerisationsstufe zugeführt werden und dort, bei einer tieferen Polymerisationstemperatur als in der zweiten Polymerisationsstufe zu Ende polymerisiert werden. Im allgemeinen wird die Polymerisationstemperatur in einer solchen dritten Polymerisationsstufe um 1 bis 20°C, vorzugsweise 2 bis 10°C, tiefer eingestellt als die Polymerisationstemperatur in der vorausgehenden zweiten Polymerisationsstufe. Die Einstellung der Polymerisationstemperatur kann unter Anwendung der Maßnahmen erfolgen, wie sie zuvor für die Einstellung der Polymerisationstemperatur in der zweiten Polymerisationsstufe erläutert wurden. Die Verweilzeit der Polymerisationsmischung in der dritten Polymerisationsstufe wird in Abhängigkeit von der Katalysator-

aktivität und dem gewünschten Umsatz eingestellt, im allgemeinen beträgt sie 5 bis 180, vorzugsweise 10 bis 120 Minuten. Wie bei der Erläuterung der Durchführung der zweiten Polymerisationsstufe geschildert, kann es gegebenenfalls erforderlich oder zweckmäßig sein, verbrauchten Katalysator durch Zufuhr von Bortrifluorid zu ergänzen oder die Katalysatoraktivität durch Zusatz von Bortrifluorid zu erhöhen.

Obgleich die Anwendung einer zweiten und dritten Polymerisationsstufe auch beim Einsatz von Reinisobuten in die Polymerisation von Vorteil ist, erweist sie sich als besonders vorteilhaft, wenn Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, wie C₄-Raffinate oder C₄-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung als Einsatzstoff im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, da durch sie Isobutenverluste vermieden werden, keine Aufpegelung unerwünschter Kohlenwasserstoffe infolge Rückführung nicht umgesetzten, andere Kohlenwasserstoffe enthaltenden Isobutens in die erste Polymerisationsstufe eintritt und hierdurch ein qualitativ hochwertigeres, praktisch Fluor-freies PIB mit einem hohen Gehalt an endständigen Doppelbindungen erhalten wird. Die Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags aus der dritten Polymerisationsstufe kann auf die gleiche Weise erfolgen, wie sie bei der Aufarbeitung des Austrags aus der zweiten Polymerisationsstufe geschildert wurde.

Nach der zweiten oder gegebenenfalls nach der dritten Polymerisationsstufe noch im Polymerisationsaustrag enthaltene Restmengen an Isobuten von weniger als 2 %, vorzugsweise von bis zu 1 %, des ursprünglich im Zulauf zur ersten Polymerisationsstufe enthaltenen Isobutens, können, falls ein praktisch vollständiger Isobutenumsatz gewünscht wird, in einem der zweiten oder dritten Polymerisationsstufe nachgeschalteten Verweilzeitbehälter, der in diesem Fall die Funktion einer dritten bzw. vierten Polymerisationsstufe erfüllt, zu Ende polymerisiert werden. Der Verweilzeitbehälter kann bei der gleichen Polymerisationstemperatur betrieben werden wie die vorausgegangene Polymerisationsstufe, im allgemeinen wird darin aber eine höhere Temperatur eingestellt. So kann die Temperatur der Polymerisationsmischung im Verweilzeitbehälter -40 bis +40°C betragen, vorzugsweise wird darin die Temperatur auf 0 bis 40°C, vorzugsweise auf 0 bis 30°C, erhöht. Die Verweilzeit der Polymerisationsmischung im Verweilzeitbehälter kann 0,1 bis 3 Stunden betragen, vorzugsweise beträgt sie 0,3 bis 2 Stunden, wobei diese Verweilzeit naturgemäß entsprechend der Polymerisationstemperatur im Verweilzeitbehälter eingeregelt wird. Frischer Katalysator wird dem Polymerisationsaustrag aus der vorausgegangenen Polymerisationsstufe, der im übrigen ohne weitere Aufarbeitung in den Verweilzeitbehälter gelangt, im allgemeinen nicht mehr zugeführt. Außer einer Vervoll-

ständigung der Isobutenpolymerisation wird durch die Durchleitung des Polymerisationsaustrags durch den Verweilzeitbehälter eine weitere Reduzierung des Fluorgehaltes des entstandenen Polyisobutens bewirkt. Vermutlich wird im Verweilzeitbehälter aus noch
5 im Polymerisationsaustrag der vorausgegangenen Polymerisationsstufe enthaltenem Polyisobutylfluorid unter Gleichgewichtseinstellung Fluorwasserstoff unter Bildung von Polyisobuten abgespalten, der teilweise von noch in der Polymerisationsmischung vorhandenem Isobuten unter Bildung von leichtflüchtigem Isobutyl-
10 oder tert.-Butylfluorid abgefangen wird. Soweit diese leichtflüchtigen Fluoride nicht schon bei der Aufarbeitung des den Verweilzeitbehälter verlassenden Polymerisationsaustrags, die im übrigen wie zuvor geschildert erfolgen kann, abgebaut werden, können sie bei der weiteren destillativen Aufarbeitung leicht aus
15 dem PIB adsorptiv entfernt und zerstört werden. Obgleich der Einsatz eines Verweilzeitbehälters zu vorteilhaften Ergebnissen führt, ist dieser eine fakultative Maßnahme des erfindungsgemäßen Verfahrens, da die Wirtschaftlichkeit der Verwendung dieses Verweilzeitbehälters selbstverständlich im wesentlichen von Faktoren, wie der Höhe des Isobutenumsatzes in den vorausgegangenen
20 Polymerisationsstufen und dem Fluorgehalt des dabei erhaltenen Polyisobutens, abhängig ist.

Zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dient
25 Figur 1, in der zum Zwecke der Veranschaulichung beispielhaft eine Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit vier Polymerisationsstufen für einen einfachen Rohrreaktor schematisch dargestellt ist.

30 Über den Zulauf 1 wird das Isobuten oder der Isobuten-haltige Kohlenwasserstoffstrom, gegebenenfalls verdünnt mit einem inerten Lösungsmittel, in den mittels eines Kühlbads (nicht eingezeichnet) thermostatisierten Reaktor 2 geleitet. Reaktor 2 ist als Rohrreaktorschleife ausgestaltet, in dem die Polymerisations-
35 mischung mittels der Pumpe 3 in Umlauf gehalten wird. Eine hohe Pumpleistung ist der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor förderlich und sorgt für eine gute Durchmischung der Polymerisationsmischung, mithin für eine gleichbleibende, stationäre Isobutenkonzentration. Der Polymerisationskatalysator kann bereits dem Zulauf vor
40 Eintritt in den Polymerisationsreaktor 2 zugemischt worden sein oder durch - nicht eingezeichnete - Zuführungen an praktisch beliebiger Stelle des Reaktors 2 zudosiert werden. Dabei ist es sowohl möglich, vorgeformten, d.h. außerhalb des Polymerisationsreaktors gebildeten Bortrifluorid-Komplex-Katalysator einzu-
45 leiten, als auch den verwendeten Komplexbildner und das Bortrifluorid separat in den Reaktor zu dosieren und den Polymerisationskatalysator in situ im Reaktor 2 zu erzeugen. Im letzten Fall

ist darauf zu achten, daß keine hohe temporäre Bortrifluorid-Konzentration auftritt, da sich eine solche nachteilig auf den Gehalt an endständigen Doppelbindungen auswirken kann. Zweckmäßigerweise wird im Falle der in situ-Erzeugung des Katalysators 5 der Komplexbildner vorgelegt und das Bortrifluorid erst nach Einleitung des Komplexbildners zudosiert. Nach Einstellung des gewünschten stationären Gleichgewichts im Reaktor 2 wird über die Leitung 4 der Polymerisationsaustrag aus Reaktor 2 ausgeschleust und der zweiten Polymerisationsstufe, dem Reaktor 5, zugeführt, 10 der vorteilhaft wie Reaktor 2 als Rohrreaktorschleife ausgestaltet ist, in dem die Polymerisationsmischung mittels Pumpe 6 zirkuliert wird. Reaktor 5 wird durch ein nicht eingezeichnetes Kühlbad gekühlt. Zur Erhöhung der Katalysatoraktivität kann über - nicht eingezeichnete - Einlässe in die Zuleitung 4 oder vor- 15 zugsweise in die Reaktorschleife 5 weiteres Bortrifluorid nachdosiert werden. Nach Einstellung des gewünschten stationären Polymerisationsgleichgewichts in Reaktor 5, wird die Polymerisationsmischung aus diesem Reaktor 5 über Leitung 7 ausgetragen und dem in einem - nicht eingezeichneten - Kühlbad befindlichen Rohr- 20 reaktor 8 zugeführt, der auch als Rohrbündelreaktor ausgestaltet sein kann und vorzugsweise als Durchlaufreaktor betrieben wird. Die Verweilzeit in diesem Reaktor kann z.B. durch Einstellung der Länge des Reaktorrohres in Abhängigkeit von dessen Durchmesser eingestellt werden. Erforderlichenfalls kann über nicht einge- 25 zeichnete Einlässe in die Zuführung 7 oder vorzugsweise den Reaktor 8 zusätzliches Bortrifluorid nachdosiert werden. Der Austrag aus Reaktor 8 wird über Leitung 9 dem Verweilzeitbehälter 10 zugeführt, der in der Regel nicht gekühlt wird, und apparativ beispielsweise als Tank mit Überlauf oder ebenfalls als Rohrreaktor 30 ausgestaltet sein kann. Über Leitung 11 wird der Austrag aus dem Verweilzeitbehälter, erforderlichenfalls nach vorhergehender Entspannung, der Aufarbeitung zugeführt, die auf an sich konventionelle Weise, vorzugsweise durch eine Wäsche mit einem Komplexbildner, durch die der Katalysator inaktiviert und die Polymeri- 35 sation abgebrochen wird, besonders bevorzugt durch eine Wasserwäsche, anschließende Phasentrennung und destillative Reinigung des erhaltenen PIB von flüchtigen Bestandteilen, bewerkstelligt wird. Die vorausgegangenen Darlegungen gelten entsprechend bei Anwendung von, bei der Durchführung des Verfahrens in technischem 40 Maßstab bevorzugten, Rohrbündelreaktoren.

Es versteht sich von selbst, daß das erfindungsgemäße Verfahren, wie es in der Figur dargestellt ist, auf vielerlei Art und Weise modifiziert werden kann, beispielsweise in dem die Polymerisation 45 lediglich in zwei oder drei Polymerisationsstufen durchgeführt wird. Beispielsweise kann die Polymerisation bereits in den beiden ersten Polymerisationsstufen - entsprechend den Reaktoren 2

- und 5 in Fig. 1 - zu Ende geführt werden. Ebenso ist es möglich, die Polymerisation in Polymerisationsstufe 1 (Reaktor 2) bis zu einem relativ hohen Isobuten-Umsatz durchzuführen und die Polymerisation ohne den Einsatz eines dem Reaktor 5 gemäß Fig. 1 entsprechenden Reaktors in einem dem Reaktor 8 gemäß Fig. 1 entsprechenden Reaktor und gewünschtenfalls zusätzlich in einem Verweilzeitbehälter durchzuführen. Einer solchen Ausführungsform entspricht im wesentlichen auch die Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der die Reaktoren 2 und 5 gemäß Fig. 1 praktisch zu einer einzelnen Polymerisationsstufe zusammengefaßt sind, wobei unter praktisch gleichen Polymerisationsbedingungen die Umsetzung in einem Reaktor 2 von Fig. 1 entsprechenden Polymerisationsreaktor nur bis zu einem Isobutenumsatz von z.B. 4 bis 10 % durchgeführt wird und der Austrag aus diesem ersten Reaktor ohne weitere Aufarbeitung dem zweiten Reaktor, der in Fig. 1 dem Reaktor 5 entspricht, zugeführt wird, wo dann die Polymerisation bis zu einem höheren Umsatz vorangetrieben wird, bevor der Austrag dieses zweiten Reaktors einem die zweite Polymerisationsstufe darstellenden dritten Reaktor zugeführt wird, beispielsweise einem dem Reaktor 8 gemäß Fig. 1 entsprechenden Reaktor, wo die Polymerisation ganz oder weitestgehend zu Ende geführt wird. Die Wahl, nach welcher dieser Ausgestaltungen oder nach welchen weiteren möglichen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Einzelfall am vorteilhaftesten gearbeitet wird, ist unter Berücksichtigung der des in der Anlage umzusetzenden Isobutenhaltigen Ausgangsmaterials, der Art des verwendeten Bortrifluorid-Katalysators, der gewünschten PIB-Qualität und den zur Verfügung stehenden Kühlvorrichtungen usw. zu treffen, und ist eine Routinearbeit des Fachmanns bei der Auslegung der Anlage.
- 30 Gewünschtenfalls kann die Umsetzung des Isobutens auch bis zu einem Teilumsatz durchgeführt werden, bei dem noch ein hoher Gehalt an endständigen Doppelbindungen im Polyisobuten gewährleistet ist, danach die Polymerisation durch Zusatz größerer Mengen eines Komplexbildners, z.B. Wasser, abgebrochen, der das hochreaktive PIB enthaltende Austrag, wie oben dargestellt, aufgearbeitet und das bei der Aufarbeitung abgetrennte, nicht umgesetzte Isobuten enthaltende Kohlenwasserstoffgemisch auf an sich herkömmliche Weise zu niedermolekularem Polyisobuten mit einem geringeren Gehalt an endständigen Doppelbindungen weiterverarbeitet werden.

- Als Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren Bortrifluorid-Komplexe mit Komplexbildnern verwendet, die die Polymerisationsaktivität des Bortrifluorids so beeinflussen, daß zum einen die Polymerisation ein niedermolekulares Polyisobuten ergibt und zum anderen die Isomerisierungsaktivität des Bortri-

- fluorids hinsichtlich der Isomerisierung von endständigen zu im Inneren des Polyisobutenmoleküls gelegenen, nicht oder nur wenig reaktiver Doppelbindungen verringert wird. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Wasser, C₁- bis C₁₀-Alkohole, C₂- bis C₁₀-Diole, C₁- bis C₂₀-Carbonsäuren, C₄- bis C₁₂-Carbonsäureanhydride sowie C₂- bis C₂₀-Dialkylether. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Komplexbildner aus der Klasse der C₁- bis C₂₀-Alkohole, insbesondere der C₁-C₄-Alkohole, und der Klasse der C₁- bis C₂₀-Dialkylether eingesetzt, wovon wiederum solche Dialkylether bevorzugt sind, in denen das Ethersauerstoff an das tertiäre Kohlenstoffatom einer tertiären Alkylgruppe gebunden ist, insbesondere solche Ether, wie sie in WO 93/10063 beschrieben sind. Von den Alkoholen haben die einwertigen, sekundären Alkohole C₃- bis C₂₀-Alkohole, wie sie in EP-A 628 575 beschrieben sind, als Komplexbildner einen besonders günstigen Einfluß auf die Polymerisations- und Isomerisierungsaktivität des Bortrifluorid-Katalysators, wobei Isopropanol und 2-Butanol besonders hervorzuheben sind. Vorzugsweise werden Bortrifluorid-Komplexbildner im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, in denen das Molverhältnis Bortrifluorid/Komplexbildner weniger als 1, insbesondere von 0,4 bis 0,95 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 beträgt. Wie bereits erwähnt, können die Bortrifluorid-Komplexbildner vor ihrem Einsatz vorgeformt werden, wie dies z.B. in EP-A 145 235 beschrieben ist oder in situ im Polymerisationsreaktor erzeugt werden, wie dies in EP-A 628 575 beschrieben ist. Als Rohstoff zur Herstellung der Bortrifluorid-Komplexbildner wird zweckmäßigerweise gasförmiges Bortrifluorid benutzt, wobei technisches, noch geringe Mengen Schwefeldioxid enthaltendes Bortrifluorid (Reinheit: 96,5 Gew.-%), vorzugsweise aber hochreines Bortrifluorid (Reinheit: 99,5 Gew.-%) verwendet werden kann. Besonders bevorzugt wird Siliciumtetrafluorid-freies Bortrifluorid zur Katalysatorherstellung verwendet.
- Die Polymerisation des Isobutens kann in An- oder Abwesenheit von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln, wie gesättigten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Pentan, Hexan, Isooctan oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid oder Chloroform, durchgeführt werden. Bei Verwendung von C₄-Schnitten als Ausgangsmaterial wirken die außer dem Isobuten im C₄-Schnitt enthaltenen Kohlenwasserstoffe praktisch als Lösungsmittel.

- Die Polymerisation zu PIB wird im technischen Maßstab vorzugsweise kontinuierlich ausgeführt. Dazu kann in an sich herkömmlichen Reaktoren, wie Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren oder Rührkesseln, gearbeitet werden, vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren

- 5 dungsgemäßen Verfahren in den ersten beiden Polymerisationsstufen
Schlaufenreaktoren verwendet, also Rohr- oder Rohrbündelreaktoren
mit stetem Umlauf des Reaktionsgutes, wobei in der Regel das
Verhältnis von Zulauf/Umlauf 1:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:50
10 bis 1:200 v/v beträgt. Es versteht sich von selbst, daß die
Zulaufmenge nach Einstellung des stationären Gleichgewichts im
Polymerisationsreaktor gleich der Menge des Polymerisations-
austrages ist.
- 10 Zur Vermeidung hoher lokaler und stationärer Katalysatorkonzentrationen in der Polymerisationsapparatur, die Anlaß zu Doppelbindungsverschiebungen geben können, ist es zweckmäßig sowohl bei der Einleitung vorgeformter Katalysatorkomplexe in den Reaktor als auch bei der in situ-Darstellung der Bortrifluorid-Komplexe
15 im Reaktor für eine gute Durchmischung aller Reaktionspartner eine turbulente Strömung des Reaktionsgutes im Reaktor zu erzeugen, wozu der Reaktor beispielsweise mit geeigneten Einbauten, wie Umlenkblechen, versehen oder die Rohrquerschnitte so dimensioniert werden können, daß sich eine geeignete Strömungs-
20 geschwindigkeit einstellt.

- Die Verweilzeit des zu polymerisierenden Isobutens in den einzelnen Polymerisationsstufen kann in Abhängigkeit von der betreffenden Polymerisationsstufe 5 sec. bis mehrere Stunden betragen,
25 vorzugsweise wird in den einzelnen Polymerisationsstufen je nach dem gewünschten Umsetzungsgrad des Isobutens in diesen Stufen eine Verweilzeit von 1 bis 180, vorzugsweise von 5 bis 120 Minuten gewählt. Wie bereits erwähnt, kann die Verweilzeit im Verweilzeitbehälter bis zu mehreren Stunden betragen. Die Brutto-
30 reaktionsgeschwindigkeit ist von der Menge, vor allem aber dem Molverhältnis des eingesetzten Katalysators abhängig. Üblicherweise wird der Bortrifluorid/sek.-Alkohol- und/oder Dialkylether-Katalysator in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isobuten oder das im Kohlenwasserstoffgemisch enthaltene
35 Isobuten, zugeführt.

- Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen unterhalb 0°C durchgeführt. Obwohl Isobuten noch bei wesentlich tieferen Temperaturen erfolgreich zu hochreaktivem Polyisobuten polymerisiert werden kann, wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und -40°C, insbesondere zwischen -4 und -30°C und besonders bevorzugt zwischen -10 und -25°C gearbeitet. Abweichend hiervon können im Verweilzeitbehälter durchweg höhere Temperaturen angewandt werden, beispielsweise Temperaturen bis zu 40°C. Die
40 Polymerisation kann unter Atmosphärendruck ausgeführt werden, die Anwendung erhöhten Drucks bis zu 20 bar als auch das Arbeiten unter dem Eigendruck des Reaktionssystems, ist zweckmäßig, für

das Resultat der Polymerisation aber in der Regel unerheblich. Vorteilhaft wird die Polymerisationsreaktion unter isothermen Bedingungen und unter Einstellung einer konstanten, stationären Monomerkonzentration im Reaktionsmedium betrieben, insbesondere 5 bis zu einem Isobutenumsatz bis ca. 90 %. Bei der Polymerisation der im Polymerisationsgemisch enthaltenen Restmengen an Isobuten kann mit sinkender Isobutenkonzentration gearbeitet werden.

Die stationäre Isobutenkonzentration kann im Prinzip beliebig 10 gewählt werden, zweckmäßigerweise wird in der Regel eine Monomerkonzentration von 0,1 bis 50, vorzugsweise von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Polymerisationsmischung, eingestellt.

Da die Polymerisationsreaktion exotherm verläuft, wird die Polymerisationswärme in der Regel mit Hilfe einer Kühlvorrichtung, 15 die beispielsweise mit flüssigem Ammoniak als Kühlmittel betrieben werden kann, abgeführt. Eine andere Möglichkeit die Polymerisationswärme abzuleiten, ist die Siedekühlung auf der Produktseite des Reaktors. Dabei wird die freiwerdende Wärme durch 20 die Verdampfung des Isobutens und/oder anderer leicht flüchtiger Bestandteile des Isobuten-Feedstocks oder des gegebenenfalls leichtflüchtigen Lösungsmittels wie Ethan, Propan oder Butan abgeführt, wodurch die Temperatur konstant bleibt. Die Kühlung kann durch Innen- oder Außenkühlung, je nach verwendetem Reaktortyp, 25 erfolgen. Rohrreaktoren werden vorzugsweise mittels Außenkühlung gekühlt, wobei sich die Reaktionsrohre vorteilhaft in einem Kühlbad befinden, Rührkesselreaktoren werden bevorzugt durch Innenkühlung, z.B. mittels Kühlschlangen oder durch Siedekühlung, produktseitig, thermostatisiert.

30 Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag zweckmäßigerweise in ein Medium geleitet, das den Polymerisationskatalysator desaktiviert und auf diese Weise die Polymerisation abbricht. Dazu können beispielsweise Wasser, Alkohole, Acetonitril, Ammoniak 35 oder wäßrige Lösungen von Mineralbasen, wie Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Hydroxidlösungen, Lösungen von Carbonaten dieser Metalle u.ä. verwendet werden.

Im weiteren Gang der Aufarbeitung wird das Polyisobuten, 40 zweckmäßigerweise nach mehreren Extraktionen zur Entfernung von Restmengen an Katalysator - üblicherweise Methanol- oder Wasserwäschen - destillativ in C₄-Kohlenwasserstoffe Lösungsmittel, Oligomere und Polyisobuten getrennt. Bei der Wasserwäsche wird außer dem Katalysator auch im Zuge der Polymerisation ent- 45 standener Fluorwasserstoff entfernt.

Wird Reinisobuten als Ausgangsstoff verwendet, kann dieses, ebenso wie Isobutenoligomere und Lösungsmittel, in die Polymerisation zurückgeführt werden. Bei Verwendung von isobutenhaltigen C₄-Schnitten werden das nichtumgesetzte Isobuten und die übrigen C₄-Kohlenwasserstoffe im allgemeinen nicht zurückgeführt und für andere Zwecke eingesetzt. Leichtflüchtige Fluor-haltige Nebenprodukte, wie tert.-Butylfluorid, können vom Polyisobuten zusammen mit den anderen Kohlenwasserstoffen entfernt und destillativ oder extraktiv von diesen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die wirtschaftliche Herstellung hochreaktiver Polyisobutene sowohl aus Reinisobuten als auch, besonders vorteilhaft, aus isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen. Dabei werden sehr hohe Gehalte des PIB an endständigen Doppelbindungen von über 80 Mol.-% mit sehr guten Selektivitäten und bei sehr hohen Umsätzen erzielt. Die so hergestellten Polyisobutene haben mittlere Molekulargewichte M_n im Molekulargewichtsbereich von M_n 500 bis 20000 Dalton, bevorzugt von 500 bis 5000 Dalton und eine enge Molekulargewichtsverteilung D.

20

Beispiele

Die mittleren Molmassen (M_n) der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt, wobei standardisierte Polyisobutene zur Eichung verwendet wurden. Aus den erhaltenen Chromatogrammen wurde das Zahlenmittel M_n nach der Gleichung

25

$$M_n = \frac{\sum c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}}$$

berechnet, in der c_i für die Konzentration der einzelnen Polymer-species i im erhaltenen Polymergemisch steht und in der M_i das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspecies i bedeutet. Die Molekulargewichtsverteilung, im folgenden als Dispersizität D bezeichnet, wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) nach der Gleichung

30

$$\frac{M_w}{M_n} = D$$

errechnet. Das Gewichtsmittel M_w wurde aus den erhaltenen Chromatogrammen mit Hilfe der Formel

35

45

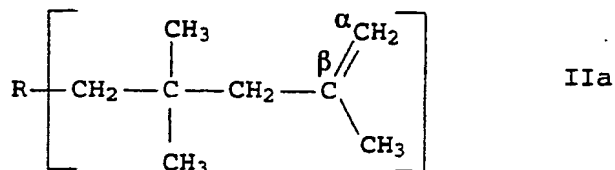
$$M_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i}$$

bestimmt.

5

Unter Vinylidendoppelbindungen oder endständigen Doppelbindungen werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung solche Doppelbindungen verstanden, deren Lage im Polyisobutenmakromolekül, durch die allgemeine Formel IIa

10



15

beschrieben wird, in der R für den betreffenden Polyisobutylenrest steht. Die Art und der Anteil der im erfindungsgemäß hergestellten Polyisobuten vorhandenen Doppelbindungen wurde mit Hilfe der Methode der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt, wobei die beiden in Formel IIa mit α und β markierten Kohlenstoffatome der endständigen Doppelbindung im ^{13}C -NMR-Spektrum durch ihre Signale bei der chemischen Verschiebung von 114,4 bzw. 143,6 ppm identifizierbar sind und der Anteil der endständigen Doppelbindungen bezüglich anderer Arten von Doppelbindungen über die Ermittlung der Peakflächen der Signale in Relation zum Gesamtintegral der Olefin-signale errechnet wird. Zur ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde als Lösungsmittel deuteriertes Chloroform und als interner Standard Tetramethylsilan verwendet.

30

Der Gehalt an organisch gebundenem Fluor in der Polymerisationslösung als auch im Polyisobuten wurde nach herkömmlichen elementaranalytischen Methoden bestimmt: Dazu wird das organische Material durch Verbrennungsaufschluß nach Wickbold oder Schöniger aufgeschlossen, das dabei freigesetzte Fluorid in Wasser absorbiert und der Fluoridgehalt der erhaltenen wäßrigen Fluoridlösung potentiometrisch mit Hilfe handelsüblicher, für Fluoridionen selektiven Elektroden anhand einer Eichkurve bestimmt. Aus dem so gemessenen Fluoridgehalt der Lösung und der zur Verbrennung eingesetzten Probenmenge läßt sich der Gehalt an organisch gebundenem Fluorid in der Probe einfach errechnen (Lit.: F. Ehrenberger: Quantitative Elementaranalyse; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, S. 436 ff, S. 424 ff, S. 617 ff).

45 Für die nachfolgenden Beispiele wurden außer Reinisobuten C_4 -Schnitte der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 verwendet.

Tabelle 1

	C ₄ -Schnitt aus	Isobutandehydrierung	Steamcracker (Raffinat I)
5	Isobutan [Gew.-%]	50,3	4,1
	n-Butan [Gew.-%]	0,5	9,3
	trans-Buten-2 [Gew.-%]	0,6	7,9
	Buten-1 [Gew.-%]	0,1	28,8
10	Isobuten [Gew.-%]	48,0	45,2
	cis-Buten-2 [Gew.-%]	0,3	4,5
	Butadien [ppm]	unter 50	87

Beispiel 1

- 15 Der Reaktor (\cong Reaktor 2 gemäß Fig.) bestand aus einem Teflon-
schlauch von 7,6 m Länge mit einem Innendurchmesser von 4 mm,
über den durch eine Zahnradschleife 50 l Reaktorinhalt im Kreis ge-
führt wurden. Schlauch und Pumpe hatten einen Inhalt von 100 ml.
- 20 Teflonschlauch und Pumpenkopf befanden sich in einem Kältebad von
-19°C (Kryostat). Als Feed wurde Raffinat I (Zusammensetzung:
Tabelle 1) verwendet, der Zulauf betrug 300 g/h. Er wurde über
Molekularsieb 3 Å auf einen Wassergehalt von weniger als 3 ppm
getrocknet und durch eine Kapillare mit 2 mm Innendurchmesser,
25 die auf -19°C vorgekühlt war, dem Umlaufreaktor zugeführt. Die
BF₃- und Isopropanolmengen wurden so lange variiert, bis bei einem
Isobutenumsatz von 80 % PIB eines Molgewichts M_n von 1000 ent-
stand. Die BF₃-Menge betrug 10 mmol, die Isopropanolmenge 15 mmol.
Die Reaktortemperatur betrug -13°C.
- 30 Die Bestimmung des Isobutenumsatzes erfolgte gaschromatographisch
durch Analyse des Abgases. Durch die Zulaufe, die Reaktorvolumina
und die Volumenkontraktion durch Polymerisation ergab sich eine
mittlere Verweilzeit von etwa 13 Minuten. Unmittelbar hinter der
35 Druckhaltung im Austragsrohr bzw. Probenahmestutzen wurde die
Polymerisation mit 15 ml/h Acetonitril abgebrochen.

Die Druckverhältnisse im Reaktor werden von seiner Geometrie, der
Umlaufmenge, der Viskosität des Reaktionsgemisches und der Druck-
40 haltung bestimmt. Die Druckhaltung unmittelbar am Reaktorausstritt
auf der Druckseite der Pumpe ist auf 7 bar eingestellt, bei den
vorliegenden Konzentrationsverhältnissen wurden auf der Saugseite
der Pumpe etwa 4 bar gemessen. Der Druckverlust des Systems
betrug damit 3 bar.

Der Reaktorausstrag wurde nach dem Abbruch der Polymerisation mittels Acetonitril mit 600 ml/h heißem Wasser (60°C) in einen 1 l Rührkolben geführt und restliches Flüssiggas verdampft. Dieses Flüssiggas enthielt neben Butanen und n-Butenen noch 14,1 % Iso-

5 buten. Es wurde an einem Trockeneiskühler kondensiert, azeotrop mitgeschlepptes Wasser fror an der Oberfläche des Kühlers aus. Die Standhaltung der Trennschicht im Rührkolben erfolgte über einen Siphon, die der Mischphase durch seitlichen Ablauf mit Siphon.

10

Bis zur Einstellung des stationären Gleichgewichts wurden etwa 2 Stunden benötigt, danach wurde während eines Zeitraums von einer Stunde eine Mischprobe gesammelt, wie beschrieben aufgearbeitet und in gleichen Teilen Hexan aufgenommen und weiteres

15 Wasser abgetrennt. Der Gehalt der Lösung an organisch gebundenem Fluor betrug 114 ppm. Nach destillativer Entfernung des Hexans wurden restliche flüchtige Bestandteile, wie Wasser und Oligomere, bei einem Druck von 1 mbar abs. unter Erhöhung der Temperatur bis 230°C destillativ abgetrennt. Das im Sumpf des

20 Rotationsverdampfers verbliebene Polyisobuten wurde anschließend charakterisiert. Der Anteil an endständigen Doppelbindungen betrug 90 Mol.-%. Die Viskosität, gemessen in einem Ubbelohde-Viskosimeter betrug 198 mm²/s, das mittlere Molekulargewicht M_n betrug 1005 Dalton und die Molekulargewichtsverteilung D 1,5. Der

25 Fluorgehalt betrug 65 ppm.

Das kondensierte Abgas wurde nach Trocknung über einem 3 Å Molekularsieb in einen Druckbehälter überführt, auf 50°C erwärmt und über ein Steigrohr unter Eigendruck in den vorher beschriebenen

30 Reaktor geleitet und dort mit 2 mmol BF₃ und 1 mmol Isopropanol bei einer Isobutenkonzentration der Polymerisationsmischung von 0,6 Gew.-% umgesetzt.

Nach der Aufarbeitung wurde ein konventionelles Polyisobuten mit

35 einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von 28 Mol.-%, einer Viskosität (100°C) von 219 mm²/s, eines mittleren Molekulargewichts M_n von 980 Dalton und einer Dispersizität D von 1,8 erhalten.

40 Weitere Angaben zur Durchführung dieses Beispiels finden sich in Tabelle 2.

Beispiel 2

Es wurde eine Polymerisationsapparatur aus 2 Umlaufreaktoren (\cong Reaktoren 2 und 5 gemäß Fig.) verwendet, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist. Abweichend von dieser Beschreibung waren bei diesem Versuch die Teflonschläuche im ersten Reaktor 4,5 m und im zweiten Reaktor 2,7 m lang. Die Zulaufe von je 150 g/h Hexan und Isobuten wurden, wie beschrieben, getrocknet und dem Reaktorsystem getrennt über Kapillaren mit 2 mm Innendurchmesser zugeführt. Die zugeführten BF_3 - und Isopropanolmengen wurden so lange variiert, bis bei einer Reaktortemperatur von -7°C und bei einem Isobutenumsatz von 50 % Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 1040 Dalton entstand. Es wurden 15 mmol BF_3 und 27 mmol Isopropanol benötigt.

Der Reaktorausstrag wurde ohne weitere Zusätze und ohne Aufarbeitung in den zweiten Reaktor geleitet, der bei einer Reaktortemperatur von -14°C betrieben wurde. Hier wurde das Isobuten weiter polymerisiert, bis der Gesamtumsatz 79 % erreichte. Der Austrag dieses Reaktors wurde dann zum Abbruch der Polymerisation und zur Aufarbeitung wie in Beispiel 1 behandelt. Das erhaltene Polyisobuten hatte einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von 95 Mol.-%, seine Viskosität (100°C) betrug $203 \text{ mm}^2/\text{s}$, das mittlere Molekulargewicht M_n betrug 1040 Dalton und die Dispersizität D 1,5. Weitere Angaben zu diesem Beispiel sind in Tabelle 2 enthalten.

Beispiel 3

Es wurde eine Polymerisationsapparatur aus 2 Umlaufreaktoren verwendet, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wurde. Abweichend von der Beschreibung in Beispiel 1 war bei diesem Versuch der Teflonschlauch im ersten Reaktor 0,7 und im zweiten Reaktor 6,5 m lang. Als Einsatzstoff wurde Raffinat I (Zusammensetzung: Tabelle 1) verwendet. Der Zulauf an Raffinat I wurde wie beschrieben getrocknet. Die zugeführten BF_3 - und Isopropanolmengen wurden so lange variiert, bis bei einer Reaktortemperatur von -11°C im ersten Reaktor und bei einem Isobutenumsatz von 6 % Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 1000 Dalton gebildet wurde. Der Austrag aus dem ersten Reaktor wurde ohne weitere Aufarbeitung in den zweiten Reaktor geleitet. Im zweiten Reaktor, dessen Reaktortemperatur auf -13°C eingestellt worden war, wurde die Polymerisation bis zu einem Gesamtumsatz des im Zulauf enthaltenen Isobutens von 90 % weitergeführt. Nach Abbruch der Polymerisationsreaktion durch Zusatz von Acetonitril und Extraktion des inaktivierten BF_3 -Katalysators mit Wasser wurde nicht umgesetztes Isobuten zusammen mit den übrigen im Raffinat I

enthaltenen Kohlenwasserstoffen destillativ entfernt. Der Polyisobutenrückstand wurde in der gleichen Menge Hexan aufgenommen und zur Abtrennung von Wasserspuren nochmals destilliert. Nach der Extraktion hatte die erhaltene Polyisobutenlösung einen

5 Gehalt an organisch gebundenem Fluor von 143 ppm, nach der destillativen Aufarbeitung von 3 ppm. Die destillative Aufarbeitung wurde wie beschrieben durchgeführt. Das nach der destillativen Aufarbeitung erhaltene PIB hatte ein mittleres Molekulargewicht M_n von 960 Dalton, eine Dispersität von 1,6 und

10 einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von 86 mol-%.

Weitere Angaben zu diesem Beispiel befinden sich in Tabelle 2.

Beispiel 4

15 In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden je 150 g getrocknetes Hexan und Isobuten gemäß Beispiel 2 zugeführt. BF_3 und Isopropanol wurden, wie beschrieben, in den vorgekühlten Hexanstrom eingespeist und die Zufuhr so lange variiert bis bei einem Isobuten-

20 umsatz von 90 %, Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 1015 Dalton entstand. Die Reaktortemperatur betrug -13°C , die Kühlbadtemperatur -19°C . Eine Probe des Reaktorausstrags wurde nach Abbruch der Polymerisation, Extraktion und Destillation analysiert: Der Gehalt an organisch gebundenem Fluor betrug

25 98 ppm, er fiel nach der destillativen Aufarbeitung auf unter 1 ppm. Der Gehalt an endständigen Doppelbindungen betrug 88 Mol.-%, die Dispersizität D 1,5.

Der Reaktoraustrag aus dem ersten Reaktor ($\hat{=}$ Reaktor 2 gemäß Fig.) wurde ohne Aufarbeitung in einen weiteren Reaktor ($\hat{=}$ Reaktor 8 gemäß Fig.) - einen 50 cm langen Teflonschlauch mit 4 mm Innendurchmesser - überführt und durch diesen im einfachen Durchgang geleitet. Der Reaktor 8 befand sich im gleichen Kühlbad wie Reaktor 2, aufgrund des geringeren Isobutenumsatzes fiel die

30 Reaktortemperatur auf -16°C . In diesem Reaktor 8 wurde das restliche Isobuten nahezu vollständig umgesetzt.

Eine Probe des Austrags aus diesem Reaktor wurde analysiert: Bei einem Gesamtumsatz des Isobutens von über 99 % betrug das mittlere Molekulargewicht M_n des erhaltenen Polyisobutens 1015 Dalton, der Gehalt an endständigen Doppelbindungen 88 Mol.-%, die Dispersizität 1,5 und der Gehalt an organisch gebundenem Fluor vor der Destillation 93 ppm und nach der Destillation weniger als 1 ppm.

40

45 Der Reaktoraustrag aus diesem Reaktor 8 wurde ohne Aufarbeitung in einen Verweilzeitbehälter geleitet und dort bei einer mittleren Verweilzeit von 3 Stunden bei einer Temperatur von $+20^\circ\text{C}$ ge-

halten. Im Austrag aus dem Verweilzeitbehälter war das Isobuten praktisch vollständig umgesetzt, das erhaltene Polyisobuten war hinsichtlich seiner analytischen Daten mit dem Polyisobuten aus dem vorausgehenden Reaktor völlig identisch, der Gehalt an organisch gebundenem Fluor vor der Destillation betrug jedoch nur noch 5 ppm.

Weitere Angaben zu diesem Beispiel befinden sich in Tabelle 2.

10 Beispiel 5

Reaktor 2 gemäß Beispiel 1 wurde mit einem getrockneten C₄-Schnitt aus der Isobutandehydrierung (Zusammensetzung: Tabelle 1) beschickt. Mit 12 mmol BF₃ und 18 mmol Isopropanol wurden bei -13°C Reaktortemperatur 80 % Isobutenumsatz eingestellt. Das erhaltene Polyisobuten hatte ein mittleres Molekulargewicht M_n von 1030 Dalton und einen Gehalt an endständigen Doppelbindungen von 92 % sowie eine Dispersizität D von 1,5. Der Gehalt an organisch gebundenem Fluor betrug 124 ppm vor und 15 ppm nach der Destillation. Der Austrag aus Reaktor 2 wurde ohne weitere Aufarbeitung im geraden Durchgang durch einen Rohrreaktor 8 aus einem Teflonschlauch von 1 m Länge und 4 mm Innendurchmesser geleitet. Die Reaktortemperatur betrug -21°C. Nach Durchlauf durch diesen Reaktor 8 hatte sich der Isobutenumsatz auf 99 % erhöht. Das nach Aufarbeitung erhaltene Polyisobuten war nach den Analyseergebnissen mit dem der Probe aus Reaktor 2 völlig identisch.

Weitere Angaben zu diesem Beispiel befinden sich in Tabelle 2.

30

35

40

45

Tabelle 2

Beispiel	1		2		3		4				5	
	2+5		2+5		2+5		2+8+10				2+8	
	Raffinat I		Isobuten		Raffinat I		Isobuten				C ₄ -Dehydr.	
Reaktor	2	5	2	5	2	5	2	8	10	2	8	
Rohrlänge [m]	7,6	7,6	4,5	2,7	0,7	6,5	7,6	0,5	-	-	7,6	1
Volumen [ml]	100	100	61	39	14	87	100	11	1200	100	100	17
Zulauf, gesamt [g]	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Umlauf/Zulauf	100	100	100	100	100	100	100	-	-	100	-	-
mittl. Verweilzeit [min]	13,6	12,6	8,4	5,7	1,7	12,1	14,9	-	180	14,5	-	-
Temperatur [°C]	-13	-15	-7	-14	-11	-13	-13	-16	+20	-13	-21	-21
Druck [bar _{abs}]	4-7	5-6	5-6	4-7	5	4-7	4-7	1	1	5-6	1	1
BF ₃ [mmol]	10	2	15		10		11				12	
Isopropanol [mmol]	15	1	27		14		17				18	
Molverh. BF ₃ /Isopropanol	0,66	2	0,55		0,71		0,65				0,66	
Isobutenumsatz [%]	80	96	50	58	6	88,5	90	90	-	80	95	
Σ Isobutenumsatz [%]	-	99	-	79	-	90	-	99	>99	-	99	
Fluorgehalt n. E. [ppm]	114	68	-	84	-	143	98	93	5	124	107	
Fluorgehalt n. D. [ppm]	65	35	-	<1	-	3	<1	<1	<1	7	7	
endständige Doppelbindungen [Mol.-%]	90	28	-	95	-	86	88	88	88	92	92	
Viskosität _{100°C} [mm ² /s]	198	219	-	203	-	200	210	210	210	217	217	
M _n	1005	980	-	1040	-	960	1015	1015	1015	1030	1030	
D	1,5	1,8	-	1,5	-	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

• Nummerierung gemäß Fig. 1

n.E.: nach Extraktion

n. D.: nach Destillation

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von niedermolekularem, hochreakti-
5 vem Polyisobuten eines mittleren Molekulargewichts M_n von 500 bis 20000 Dalton, einem Gehalt an endständigen Doppelbindungen von über 80 mol.-% durch die Polymerisation von Isobuten oder isobutenhaltigen Kohlenwasserstoffströmen in der flüssi-
10 gen Phase und mit Hilfe eines Bortrifluorid-Komplex-Katalysators bei Temperaturen von -40 bis 0°C und bei einem Druck von 1 bis 20 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationsreaktion in mindestens zwei Polymerisationsstufen durch-
15 führt, wobei in der ersten Polymerisationsstufe das zugeführte Isobuten bis zu einem Teilumsatz von bis zu 95 % polymerisiert und die Polymerisation des restlichen Isobutens ohne oder nach vorheriger Abtrennung des in der ersten Polymerisationsstufe gebildeten Polyisobutens in einer oder mehreren nachfolgenden Polymerisationsstufen weiterführt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in der zweiten Polymerisationsstufe bei einer tieferen Polymerisationstemperatur durchführt als in der ersten Polymerisationsstufe.
- 25 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Polymerisationsstufe das Isobuten bis zu einem Umsatz von 5 bis 98 %, bezogen auf die der ersten Polymerisationsstufe zugeführte Isobutenmenge, polymerisiert.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Polymerisationsstufe das Isobuten bis zu einem Umsatz von 50 bis 90 %, bezogen auf die ersten Polymerisationsstufe zugeführte Isobutenmenge, polymerisiert.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Austrag aus der ersten Polymerisationsstufe ohne weitere Aufarbeitung in die zweite oder eine nachfolgende Polymerisationsstufe leitet.
- 40 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten oder einer nachfolgenden Polymerisationsstufe Bortrifluorid nachdosiert wird.
- 45 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach Passieren der zweiten oder einer weiteren Polymerisationsstufe erhaltene Polymerisationsgemisch

zur Polymerisation noch darin erhaltener Isobuten-Restmengen in einem als Nachreaktor dienenden Verweilzeitbehälter bei einer höheren Temperatur als in den vorherigen Polymerisationsstufen behandelt.

5

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bortrifluorid-Komplex-Katalysator einen Komplex oder Komplexe des Bortrifluorids mit einem C₁- bis C₂₀-Alkohol, einem tertiären Alkylether und/oder Wasser einsetzt.

10

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Bortrifluorid-Komplex-Katalysator einen Komplex des Bortrifluorids mit Isopropanol oder 2-Butanol einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No

PCT/EP 96/02414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F110/10 C08F2/00 C08F4/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 628 575 A (BASF AG) 14 December 1994 cited in the application see the whole document ---	1-9
A	WO 93 10063 A (AMOCO CORP) 27 May 1993 cited in the application see claims -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 1996

Date of mailing of the international search report

3.10.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02414

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0628575	14-12-94	BE-A- 1006694	22-11-94
		US-A- 5408018	18-04-95
		US-A- 5286823	15-02-94

WO-A-9310063	27-05-93	EP-A- 0646103	05-04-95
		JP-T- 7501044	02-02-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02414

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F110/10 C08F2/00 C08F4/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 628 575 A (BASF AG) 14.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	WO 93 10063 A (AMOCO CORP) 27.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. September 1996

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

- 3. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02414

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0628575	14-12-94	BE-A- 1006694	22-11-94
		US-A- 5408018	18-04-95
		US-A- 5286823	15-02-94

WO-A-9310063	27-05-93	EP-A- 0646103	05-04-95
		JP-T- 7501044	02-02-95
